

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-108680

⑬ Int. Cl. 5

C 04 B 41/85

識別記号

庁内整理番号

F 8821-4C  
C 8821-4C

⑭ 公開 平成4年(1992)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 気相合浸法およびその装置

⑯ 特願 平2-229009

⑰ 出願 平2(1990)8月29日

⑱ 発明者 渡邊 誠 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 発明者 秋山 雅英 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑳ 出願人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明細書

1. 発明の名称

気相合浸法およびその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 反応炉内に、多孔質成形体を配置し、該成形体中にマトリックス形成用ガスを通過させると同時に該成形体を加熱することにより前記成形体内の空隙にマトリックス成分を析出させる気相合浸法において、前記炉内にマトリックス成分析出領域を形成し、該析出領域に対して前記成形体を可動自在に保持し、前記成形体の任意の部分にマトリックス成分を析出させることを特徴とする気相合浸法。

(2) 前記多孔質成形体が炭素質繊維から構成される請求項1記載の気相合浸法。

(3) 前記マトリックス成分が炭化珪素からなる請求項1記載の気相合浸法。

(4) 炉内に、多孔質成形体と、該成形体を保持する保持手段と、前記成形体中にマトリックス形成用ガスを導入するためのガス導入手段と、加熱

手段を具備し、前記成形体中にガスを導入すると同時に前記加熱手段により前記成形体を所定の温度に加熱することにより前記成形体内の空隙にマトリックス成分を析出させる気相合浸装置において、前記炉内の特定の領域にマトリックス成分析出領域が形成されるように前記加熱手段を制御するとともに、前記マトリックス成分析出領域に対して前記成形体を任意の位置にて保持できるように前記保持手段を可動自在にしたことを特徴とする気相合浸装置。

(5) 前記成形体が炭素質繊維から構成される請求項4記載の気相合浸装置。

(6) 前記マトリックス成分が炭化珪素からなる請求項4記載の気相合浸装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、多孔質成形体の空隙に気相法によりマトリックス成分を析出させることにより機械的特性に優れた緻密体を作成するための気相合浸法およびその製造装置に関するものである。

## (従来技術)

近年、高強度材料や高温材料として、これまでの金属材料に代わり、窒化珪素、炭化珪素、サイアロン等の非酸化物セラミックス、あるいは酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の酸化物セラミックス等のセラミックスが注目され、各種の研究開発が行われており、例えば、窒化珪素、炭化珪素等はその優れた機械的特性、高温特性からガスターピン用部品やディーゼルエンジン等の高温用機械部品等への応用が進められている。

しかしながら、上述したようなセラミックスは、いずれも脆性を有する材料として知られており、わずかな欠陥で破壊するために信頼性に欠けることから高強度を必要とする構造材料への応用が阻害されているのが現状である。

そこで、このような問題を解決するために、セラミックスにウイスカ、カーボン繊維等の無機質繊維物質を混入することによりセラミックス自体に韌性を付与した、いわゆる繊維強化セラミックスの研究開発が盛んに行われている。

から構成されている。この装置によれば、加熱手段24により高温領域が形成され、この高温領域内に多孔質成形体21がホルダー22とともに配置される。そこへ、ガス導入口23よりマトリックス形成ガスを多孔質成形体21内に導入すると、成形体内部の空隙にマトリックス成分が析出する。しかしながら成形体が完全な均熱領域に存在する場合、成形体の内部より先に成形体21表面に析出してしまい、成形体21内部にマトリックスを析出することができない。そこで、この方法では、成形体21に対してガス導入口側を水冷ジャケット25により冷却して低温とすることにより成形体21内部に温度勾配を形成し、成形体21の下部から徐々にマトリックスを析出することにより成形体21全体にマトリックスを析出させたものである。

## (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、成形体21内部に温度勾配を形成するために成形体21の片側を冷却するための水冷ジャケット25等の冷却手段を用いる方法では、その装置の構成自体に限界があり、しかも均一に片

この繊維強化セラミックスとしては、具体的には、セラミック粉末に無機繊維状物質を添加し焼成したもの、強化繊維の表面に特定のセラミックスを化学気相成長法(CVD法)により析出したもの、あるいは強化繊維により構成された成形体の空隙部に気相法(CVD法)により特定のセラミックスをマトリックス成分として析出させた、いわゆる気相合浸法(Chemical Vapor Infiltration)によるもの等が知られている。

これらのうち、気相合浸法によるものは他に比較して非常に優れた韌性を有する材料を得ることができるとして特に注目されており、例えば、Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [2] 345-50, 1986にてDavid P. Stenton等によって提案されている。

そこで、この従来の方法について第4図に示した。ここで用いられる装置は、基本的に多孔質成形体21と、この多孔質成形体21を保持するためのホルダー22と、マトリックス形成用ガスを導入するためのガス導入口23、ヒータ24ならびに前記支持手段の片側を冷却するための水冷ジャケット25

側を冷却することを考慮しても成形体として小型で且つ円板や平板等の単純な形状品にしか適応できず、複雑形状品や大型形状品の作製は殆ど困難であった。また、炉内が均熱である場合に大型の成形体に対してマトリックスを析出させた場合、表面部への析出が優先して生じるために成形体内部への析出が出来ない等の問題があった。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、上記の問題点に対して検討を重ねた結果、加熱手段の制御により温度勾配を炉内および成形体内に形成することにより特定の領域にマトリックス成分が析出できる領域を形成するとともに、多孔質成形体をこのマトリックス析出領域に対して任意の位置に可動できるように成形体支持手段を支持することにより成形体の任意の部分にマトリックス成分を析出させることができ、これにより冷却手段を何ら必要とせずに大型品の成形体や複雑形状品の成形体に対しても内部および表面部に均一にマトリックス成分を析出できることを知見した。

即ち、本発明の気相含浸法は、反応炉内に多孔質成形体を配置し、該成形体中にマトリックス形成用ガスを通過させると同時に該成形体を加熱することにより前記成形体内の空隙にマトリックス成分を析出させる気相含浸法であり、前記炉内にマトリックス成分析出領域を形成し、該析出領域に対して前記成形体を可動自在に保持し、前記成形体の任意の部分にマトリックス成分を析出させることを特徴とするもので、また、気相含浸装置によれば、炉内に多孔質成形体と、該成形体を保持する保持手段と、前記成形体中にマトリックス形成用ガスを導入するためのガス導入手段と、加熱手段を具備し、前記成形体中にガスを導入すると同時に前記加熱手段により前記成形体を所定の温度に加熱することにより前記成形体内の空隙にマトリックス成分を析出させる気相含浸装置において、前記炉内の特定の領域にマトリックス成分析出領域が形成されるように前記加熱手段を制御するとともに、前記マトリックス成分析出領域に対して前記成形体を任意の位置にて保持できる

ように前記保持手段を可動自在にしたことを特徴とするものである。

(実施例)

以下、本発明の製造方法および製造装置の一例を示す第1図乃至第4図をもとに説明する。

第1図は、本発明における気相含浸装置の概略図である。第1図によれば、反応炉A内には、多孔質成形体1がホルダー2により支持される。

ホルダー2は、それ自体グラファイト等の耐熱性物質からなる筒体から構成され、成形体1はその筒体の上部にて支持されている。ホルダー2の内部には反応炉の外部からマトリックス形成用ガスを導入するためのガス導入管3が導設されており、ホルダー2内はシール4によってその外部から実質的に密閉されている。さらにホルダー2は、反応炉1の外部に設置されモータ(図示せず)により上下駆動するテーブル5に連結されており、テーブル5の上下動によりホルダー2並びに成形体1も反応炉内を上下動できるように構成されている。

一方、反応炉内Aの外周部には、炉の各部の温度をそれぞれ独立に制御できるヒータ6a、6b、6cが設置されている。

この装置によれば、マトリックス形成用ガスはガス導入管3からホルダー2内に導入された後に多孔質成形体1内部を通過しつつヒータにより加熱により適宜反応してマトリックス成分を析出させた後にホルダー2の外部に排出され、最終的に炉の底部に設けられた排気口7より排気される。

次に、上記の装置を用いて本発明における多孔質成形体に所定のマトリックス成分を気相含浸させる方法について説明する。

まず、上記装置において各ヒータ6を次のように温度制御する。本発明によれば、ヒータ6a、6b、6cのそれぞれの設定温度をta、tb、tcとした時、ta>tb>tcの関係になるように制御することが重要であり、これにより炉内の温度は第2図に示す温度分布からなる。第2図において縦軸は炉の長さ方向の距離、横軸は各位置での炉中心部の温度を示す。このとき温度ta

は、マトリックス形成用ガスから気相反応によりマトリックス成分が析出する最低温度Tに対してta>Tになるように設定される。これにより、第2図において温度分布曲線と温度Tとの交点から高温側付近にマトリックス成分析出領域Bが形成される。

次に、第3a図、第3b図、第3c図に多孔質成形体中の空隙にマトリックス成分を析出させるためのプロセスを図示した。

まず、初期の工程において、第3a図に示すようにマトリックス成分析出領域Bに対して、テーブル5を上昇させホルダー2に支持された多孔質成形体1の上部がマトリックス成分析出領域Bに達するように位置させる。このとき、炉内の温度勾配に基づき、多孔質成形体1の内部にはガス導入側よりもガス排出側が高温となる温度勾配が形成される。そこへマトリックス生成用ガスをガス導入より供給すると、マトリックス生成用ガスは温度勾配を有する多孔質成形体内を通過する際、低温のガス導入側では反応せず、マトリックス成

分析出領域Bに達し、マトリックス析出条件を満たす成形体上部の成形体内部の空隙部にマトリックスが析出する。具体的には、成形体が繊維状物質から成される場合には、マトリックス成分はまずその繊維体の表面に析出しその析出量が増すことにより成形体の空隙全部に充填される。さらに、析出したマトリックスはそれ自体が熱伝導媒体となり、マトリックス析出領域は、ガス導入側からガス導入側へ移動する。この時、成形体が小型形状である場合には、この連鎖的マトリックスの析出により、成形体全体にまでマトリックスを析出させることができるが、大型形状の成形体に対しては熱の伝導に限界があるために到底成形体全体にまでマトリックスを析出させることができない。

そこで、本発明によれば、第2b図に示すように、テーブル5を上昇させることによりマトリックス析出領域Bが成形体1のガス導入側に移動しこれによりさらにマトリックスの析出が可能となる。

により高温強度を有し、高韌性の構造体を作製することができる。

また、多孔質成形体を構成する繊維としてはその平均径(短径)が1~30μmのものが適当であり、これを平織あるいは三次元織したものが適当である。またマトリックスを析出させるための反応ガスとしてはトリクロルメチルシランや四塩化珪素、メタン、三塩化アルミニウムが用いられ、これらのガスは水素等のキャリアガスに混合されて供給される。

なお、マトリックス生成時における析出温度は析出するマトリックスの種類により代わるが、炭化珪素を析出させる場合には900℃~950℃であることが望ましく、この範囲では $\beta$ -SiCが析出するとともに析出速度が遅く制御が容易であるため、これに対して温度が1000℃~1150℃では $\beta$ -SiCとSiの2相が析出するために高純度のSiCが生成されず、1200℃~1300℃では $\beta$ -SiCが析出するが析出速度が速すぎるために成形体内部にマトリックス

このテーブル5の上昇を適宜行った後、最終的に第2c図に示すように、マトリックス析出領域を成形体1の最下部に位置させることにより成形体内部全体にマトリックスを析出することができる。

このテーブル5の移動によるマトリックス生成領域の移動は、マトリックス成分の析出速度、および成形体の大きさに応じ、断続的あるいは連続的に行うことができる。

上述した装置並びに方法によれば、多孔質成形体としては、カーボン、SiC等の炭素質繊維からなる二次元織物、織物の積層品、三次元織物あるいはSiCウイスカー、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ウイスカー、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカー等のセラミックウイスカーからなる成形体等が採用でき、またこの多孔質成形体の空隙に充填されるマトリックス成分としては、炭化珪素や熱分解炭素、窒化珪素、サイアロン、アルミナ等が適用される。

これらの中でも特に、炭化珪素繊維からなる多孔質成形体に対して炭化珪素を気相含浸すること

を十分に形成できないからである。

また、反応炉内の圧力はマトリックスの析出速度に大きく関係し、その濃度が高い程析出速度は早い。この気相含浸法によれば、多孔質成形体にマトリックスを析出させる場合には、その速度が速すぎると十分なマトリックスの形成ができないためにむしろ遅い方がよい。好ましくは100Torr以下がよい。また、ガス濃度も析出速度を決定する大きな要因であり、特にガス中に0.4~1.0体積%の割合で前述した所定のガスを混合することが望ましい。

以下、本発明を具体的な実施例に基づき説明する。

#### 実施例

多孔質成形体としてその大きさが100×100×5mmで、炭素質長繊維の平織からなるものを準備した。この成形体を第1図の気相含浸装置内のホルダー2にセットした。

そして、ヒータ6a、6b、6cの温度をそれぞれ1200℃、950℃、750℃に設定した。

炉内の温度が均熱状態になったことを確認し、炉内の温度分布を測定したところ、最高温度と最低温度との温度差が450°Cであった。これによる成形体内における温度勾配は最大220°Cになることを確認した。

次に、炉内のマトリックス成分析出形成領域Bに対して成形体1を第3a図の位置に調整し、マトリックス形成用ガスとしてCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>ガスを1体積%の割合で含有するH<sub>2</sub>ガスを炉内に導入した。この時、反応ガスの導入に際してはその圧力を高めて成形体1を境に円筒状ホルダー2内部を760 torr、ホルダー2の外部の雰囲気を25 torrに設定し、圧力勾配を形成した。

この状態で、反応を開始し多孔質成形体の空隙部に $\beta$ -SiCからなるマトリックスを析出した。これに引き続きテーブル5を段階的にゆっくり上昇させ第3b図に示す位置に、また最終的に成形体1が第3c図の位置になるように制御した。

これにより成形体全体に対してマトリックス成分を析出することができた。

得られた成形体は対理論密度比85%であり、SENB法により破壊韧性を測定した結果、21 MPa·m<sup>1/2</sup>であった。

なお、従来のSiCモノリシック材料の破壊韧性がおよそ5 MPa·m<sup>1/2</sup>である。

#### (発明の効果)

以上詳述した通り、本発明によれば、炉内の特定の領域にマトリックス生成領域を設定し、この領域に対して多孔質成形体を上下動可能に支持したことにより、成形体の形状の大きさに応じて多孔質成形体とマトリックス生成領域とに位置を調整することにより、冷却手段を何ら必要とせずに大型品の成形体や複雑形状品に成形体に対しても内部および表面部に均一にマトリックス成分を析出できる。これにより気相含浸による各種の構造材料等の製造を実用化でき、その利用分野を大きく拡大することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の気相含浸装置の概略説明図、第2図は炉内の温度分布を示す図、第3a乃至3

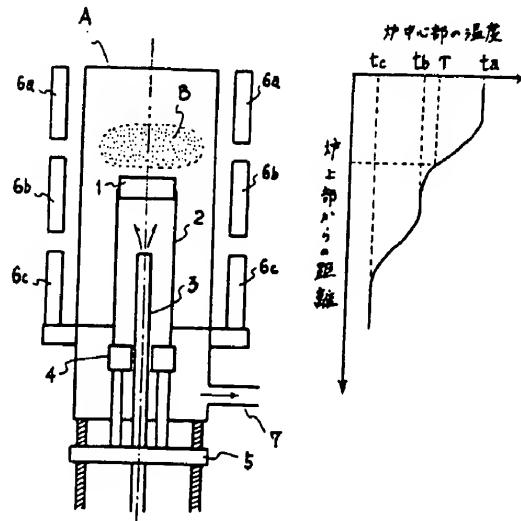
c図は、本発明の気相含浸法を説明するための工程図、第4図は、従来の気相含浸装置を説明するための概略図である。

- A … 気相含浸装置
- B … マトリックス成分析出領域
- 1 … 多孔質成形体
- 2 … ホルダー
- 3 … ガス導入口
- 5 … 可動テーブル
- 6a~6c … ヒータ

特許出願人(663)京セラ株式会社

第1図

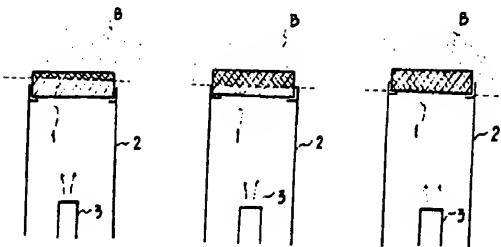
第2図



第3a図

第3b図

第3c図



第4図

